

*Z zakładu Farmakognozji Uniwersytetu Poznańskiego.*

### **Digitalis canariensis.**

*Magister Stanisław Biernacki.*

Kiedy rozpoczynałem pracę nad naparstnicami w Zakładzie Farmakognozji Uniwersytetu Warszawskiego, wraz z innymi nasionami naparstnic, otrzymałem także nasiona dig. canariensis. Z nasion tych jednakże nie udało się wyhodować roślin w Ogrodzie Farmakognostycznym, wszystkie bowiem rośliny mimo zabezpieczenia na zimę dwukrotnie wymarzały.

Próbę wyhodowania dig. canariensis z nasion ponowiłem w Poznaniu; korzystałem tu z uprzejmości ogrodnika w botanicznym ogrodzie miejskim, p. Kłopockiego, który rośliny wyrosłe z nasion wysianych w połowie lata, pielęgnował w ciągu zimy w oranżerji. Z wiosną po ustaleniu pogody, rośliny przeniesiono do ogrodu i tam w końcu czerwca one zakwitły.

Engler i Prantl zaliczają dig. canariensis do sectio II — Isoplexis Lindl. Znane są dwie odmiany tej rośliny, a mianowicie: Digitalis sceptrum L. i Dig. canariensis, która rośnie na wyspach kanaryjskich..

Cechę isoplexis stanowi długość warg korony kwiatowej: górna warga równa jest dolnej lub nieco od niej większa.

Wyhodowana z nasion roślina już w pierwszym roku miała postać krzaczka. Jedna z roślin w czasie kwitnienia była do 1 metra wysoka (*Rys. 1*).

Łodyga u nasady do 1 cm gruba, prawie okrąglą, barwy żółtawo-brunatnej z podłużnymi jaśniejszemi smugami i bruzdami, słabo owłosiona. W górnej części łodyga jest nieco kątowata, ciemno czerwonawo fioletowa, obficie owłosiona. Kwiaty do 2,5 cm długie, zebrane są w szczytowe wielostronne grona, osadzone na szypułkach (do 0,5 cm długich) ciemno fioletowych. Kielich pięciodziątkowy, dwie dolne wargi o nasadzie szeroko lancetowej,

3 górne znacznie węższe; brzegi kielicha obficie owłosione i na wierzchołku obramowane kilku rzędami komórek z fioletowym barwkiem. Korona barwy morelowej (złocisto brunatnej — Engler i Prantl), nieco wklęsła, dwuwargowa. Warga górska na wierzchołku nieco wznieciona, kończy się dwoma trójkątnymi ząbkami.

Warga dolna nieco krótsza od górnej, tworzy trójkąt zakonczoney tępem, i w starszych kwiatach opuszczona jest ku dołowi.



Rys. 1.

Dwie małe boczne wargi, ostro trójkątne, odwinięte. Korona wewnętrz kremowej barwy ze skórką pofałdowaną, usiana jest jak i brzegi warg licznymi włosami. Pręciki cztery; dwa wewnętrzne są dłuższe z nitkami u nasady wygiętymi; nitki pręcików fioletowe, pylniki żółte.

Liście (Rys. 2) osadzone są naprzemianlegle, dolne są do 13 cm długie i około 4,8 cm szerokie, ku wierzchołkowi stają się

mniejsze i wreszcie przechodzą w lancetowe ostre przykwiatki. Narys liści podłużnie jajowaty, z wierzchołkiem zaostrzonym i z brzegami ząbkowanymi piłkowanymi. Ząbki duże (do 0.3 cm), pomiędzy dwoma większymi ząbkami zwykle są 1—2—3 mniejsze. U nasady blaszki ząbki mniejsze lub ich brak. Brzeg blaszki spływa po ogonku, tworząc z obu stron małe skrzydełka dochodzące do łodygi. Blaszka na górnej powierzchni ciemno zielona, mało owłosiona, głównie w wgłębienniach nerwów; dolna powierzchnia jaśniejsza, bardziej owłosiona. Nasada blaszki puszysta. Od nerwu głównego pod kątem ostrym obustronnie odchodzi 3—4—5 bocznych nerwów, które wznoszą się łukowato ku górze, i rozgałęziając się, tworzą siateczkę, wydatną na dolnej powierzchni blaszki. Tak charakterystycznego dla naparstnicy purpurowej trójkąta, utworzonego przez pędzelkowe zakończenie nerwów, w ząbkach liści dig. canariensis brak.

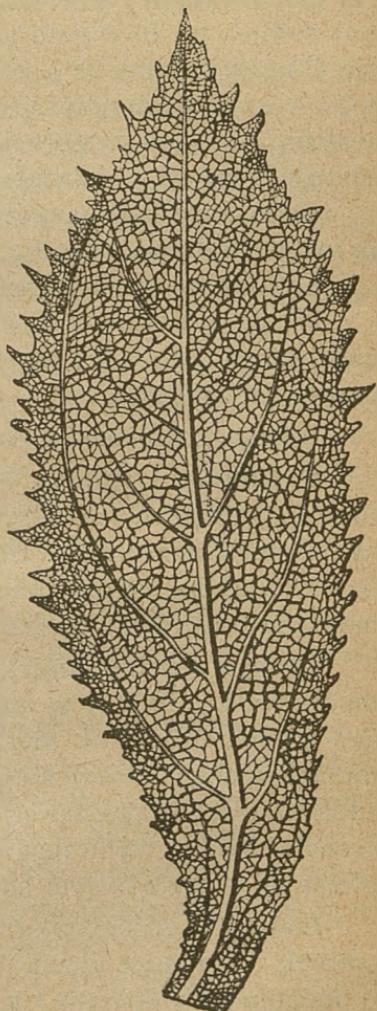
Do ząbka wchodzi pędzelkowato rozszerzona wiązka, w większych ząbkach; z jednej strony zbliża się boczna wiązka. Pod tym względem typ zakończenia nerwów zbliża się do typu dig. lutea.

Brzeg blaszki także jest podobny do dig. lutea, posiadając skórkę falistą.

We wgłębienniach ząbków włosów brak.

Liść *digitalis canariensis* należy do typu różnostronnych (*bifacialis*).

Miękisz palisadowy jednorządowy, budowa wiązki oboczna (*collateral*).



Rys. 2.

### Skórka falista.

Komórki skórki górnej powierzchni blaszki wieloboczne, prostolinijne lub nieco zatokowate. Ścianki komórek zgrubień nie posiadają. Średnia wielkość komorek 55  $\mu$ , największe 70  $\mu$ ; szparek na górnej powierzchni nie znalazłem.

Skórka dolnej powierzchni prążkowana. Szparek oddechowych średnio po 40 w polu o kształcie podłużnie eliptycznym, średnia długość szparek 28  $\mu$ , szerokość 17  $\mu$ . Każda szparka otoczona 3–4 komórkami przyszparkowymi. Komórki skórki dolnej powierzchni podobne do górnej, nawet mniej zatokowate, średnia ich wielkość sięga 45  $\mu$ , największe 65  $\mu$ .

Owłosienie liści naogół słabe, różnorodność jednak owłosienia rośliny jest dość znaczna.

Owłosienie stanowią włosy ochronne i gruczołowe.

Włosy ochronne wielokomórkowe o powierzchni mocno brodawkowej; trafiają się też włosy ochronne z jednym lub dwoma bocznymi rozgałęzieniami.

Włosy gruczołowe są dwojaki:

1. Krótkie z główką dwukomórkową na jednokomórkowej nóżce (w zagłębiach nerwów blaszki i na końcu działek kielicha, lub też z nóżką dwu i trójkomórkową (wnętrze korony).

2. Dłuższe, z jednokomórkową główką na nóżce dwu i trójkomórkowej (działki kielicha) i korona.

Łodyga w dolnej części okryta włosami ochronnymi 7—12 komórkowymi. Włosy te mają często komórki spłaszczone w postaci trzona. Komórka wierzchołkowa ostro zakończona. W komórkach wierzchołkowych i na granicy sąsiednich członów włosia widoczna jest żółtawa zawartość. Ścianki włosów dość grube o powierzchni bardzo wybitnie i obficie brodawkowanej. Dość często trafiają się włosy z małym bocznym wyrostkiem.

Łodyga w górnej części okryta włosami ochronnymi z 4—8 komórek. W tkance komórek łodygi widoczny fioletowy barwnik. Po dodaniu do preparatu 1 kropli roztworu kali causticum (1 : 10) barwa fioletowa zmienia się na ciemno zieloną, a po pewnym czasie na żółtą. Włosy barwią się od razu od kali caust. na jasno żółty kolor.

Górna powierzchnia blaszki wogóle mało owłosiona, głównie jednak w okolicy nerwów znajdują się włosy ochronne 6—10 komórkowe do 80  $\mu$  długie i u nasady grube 38  $\mu$ . Bocznych wy-

rostków spotykamy tu więcej niż na łodydze, nawet udało się wykryć kilka dwuramiennych włosów. W zagłębieniach siedzą charakterystyczne włosy gruczołowe z dwukomórkową główką (o pionowej przegrodzie) na jednokomórkowej nóżce.

Dolna powierzchnia więcej owłosiona 5 — 7 komórkowemi ochronnymi włosami; i tu trafiają się charakterystyczne włosy gruczołowe na jednokomórkowej nóżce.

Działki kielicha kwiatu obramowane są kilku rzędami komórek fioletowo zabarwionych. Brzeg działek kielicha usiany licznie włosami gruczołowymi z jednokomórkową główką, zakończoną często spiczasto, na dwukomórkowej nóżce. Spotykamy też dość często włosy gruczołowe z dwukomórkową główką na jednokomórkowej nóżce. Włosy gruczołowe od KOH lub NaOH (1 : 10) barwią się na żółto; fioletowa barwa komórek od KOH lub NaOH zmienia się na zieloną.

Korona jak wewnątrz, tak i na brzegach usiana włosami gruczołowymi z jednokomórkową główką na 1 — 2 — 3 komórkowej nóżce; prócz tego spotykamy nieliczne włosy gruczołowe z dwukomórkową główką na nóżce 2 i 3 komórkowej. Włosy ochronne niezbyt liczne wielokomórkowe jak na łodydze.

Jak już wspomniałem wyżej po dodaniu do preparatów roztworu ługu, włosy barwiły się na kolor żółty. Tschirch dodając NaOH do preparatów otrzymywał także żółte zabarwienie włosów i skóry liści naparstnicy, przypisując to zabarwienie obecności w tych miejscach ciał czynnych.

Aby stwierdzić, że to zabarwienie rzeczywiście zależy od obecności ciał czynnych postanowiłem przerobić i inne reakcje, a mianowicie reakcję ze stężonym kwasem siarkowym i reakcję Henka Baljeta z kwasem pikrynowym i NaOH. Stężony kwas siarkowy dodany do skrawka powodował zabarwienie wszystkich włosów na kolor żółtawo zielony, komórki skóry zabarwiły się tylko niektóre i to głównie na dolnej powierzchni.

Reakcja Henka Baljeta dała wynik także dodatni t. j. pomarańczowe zabarwienie, różne od żółtego zabarwienia innych komórek. Zawartość komórek skóry wprawdzie także nie wszystkich zabarwiła się na pomarańczowo. Zabarwienie pomarańczowe jednak najwybitniej wystąpiło we włosach ochronnych na granicy poszczególnych członów; tu widoczne były pomarańczowe grudki. Część włókien otaczających wiązki zabarwiła się na kolor słabo pomarańczowy.

Te reakcje upewniły, że zabarwienie żółte od KOH i NaOH rzeczywiście zależy od ciał czynnych. W celu oznaczenia ilości ciał czynnych w liściach dig. canariensis, zbierałem takowe przed wieczorem i zaraz suszyłem w temp. 70 stopni.

Jak to wykazuje Otto Dafert (Angewandte Botanik T. III Heft 1—2) liście zebrane po południu zawierają najwięcej ciał czynnych. Badacz ten uważa glukozydy czynne naparstnicy za ciała zapasowe, których cząsteczka glikonu bywa zużytkowaną przez roślinę w miarę potrzeby. Cząsteczka glukozydu pozbawiona swej resztki cukrowej jest o wiele mniej czynną. Liście zebrańskie rano wykazują działanie słabsze, zebrane zaś po południu, po całodziennym procesie asymilacji, glukozydy posiadają cząsteczkę cukrową odnowioną i działają znacznie silniej. Żeby jednak uniknąć w zebranych liściach ponownego rozkładu glukozydów należy je poddać działaniu wyskoku lub temperaturze 70°.

Zebrane w dnie słoneczne w godzinach 5—6 po południu liście pozbawione były zaraz nerwu głównego i suszone w temp. 70 stopni. Wysuszone w ten sposób liście stawały się ciemniejsze i traciły na wadze średnio 70%. Suche liście przechowywane były w eksykmatorze nad wapnem. Ogólną ilość ciał czynnych, jak rozpuszczalnych w wodzie tak i rozpuszczalnych w wyskoku, oznacza W. Straub w liściach naparstnicy purpurowej na 1%.

W badanych liściach dig. canariensis ogólna ilość ciał czynnych wynosiła 1.09%.

Badań nad działaniem na serce żaby liści dig. canariensis nie przeprowadzałem z powodu zbyt małej ilości liści.

Poznań 1922 r.

### R e s u m é.

Le travail présent constitut la suite de mon „Etude anatomique et chimique sur la Digital“. (Annales de Pharmacie I, page 57).

J'ai constaté ce que suit:

1. La Digitalis Canariensis cultivée en Pologne possède des feuilles dont la dentelure du limbe est dépourvue de triangles, formés par la terminaison des nerfs en pinceau, si caractéristiques pour la Dig. purpurea.

La Dig. canariensis ressemble à la Dig. lutea par les terminaisons des nervures de même que par le bord du limbe, qui a l'épiderme plissé.

Les poils des tiges et des feuilles sont longs, parfois constitués par 10-12 cellules, comme chez la *Dig. lanata*; ces poils sont très verruqueux, comme chez la *Dig. ambigua*; c'est surtout sur la surface supérieure du limbe qu'on trouve des poils, qui possèdent une ou deux ramifications latérales observées dans la famille des scrophulariacés, mais absents chez d'autres espèces de la Digitale.

2. L'hydrate de soude ou l'hydrate de potasse colore les poils et les cellules de l'épiderme en jaune, l'acide sulfurique concentré — en jaune — verdâtre, l'ac. picrique et l'hydrate de soude (H. Bajlet) en orange; c'est pourquoi ces organes sont probablement le siège des substances actives.

3. Les feuilles cueillies d'après O. Dagert après-midi, privées de nervure principale et séchées à 70° C., possèdent 1,09% de substances actives, c'est à dire presque autant, que les feuilles de la digitale purpurée (1% d'après Straub).

Z pracowni Zakładu Farmakognozji  
i Botaniki Lekarskiej Uniwersytetu Warszawskiego.

## O występowaniu niezdrewniałych naczyni w rodzinie Zingiberaceae.

Doniesienie tymczasowe.

(*Sur la présence des vaisseaux non lignifiés dans la famille des Zingiberacés*).

podał Antoni Ossowski  
asystent Zakładu.

W ostatnim trzecim wydaniu podręcznika farmakognozji Karstena i Beneckego znajduje się wzmianka<sup>1)</sup>, że naczynia u Rhiz. Galangae (*Alpinia officinarum* Hanco) posiadają niezdrewniałe ścianki.

W opisie następnych surowców, pochodzących od roślin należących do rodz. Zingiberaceae nie znalazłem żadnej wzmianki o powtórzeniu się podobnego faktu; zdawało się więc, że naczynia w tych surowcach posiadają zdrewniałe ścianki. Przy sprawdzaniu jednak okazało się, że zjawisko występujące u Rhiz. Galangae powtarza się i w innych surowcach, należących do rodz. Zingiberaceae i, że obejmuje ono więcej roślin, a nawet prawdopodobnie jest znamieniem dla całej tej rodziny.

<sup>1)</sup> Lehrbuch der Pharmakognosie von Dr. Georg Karsten und Dr. Wilhelm Benecke III Auflage 1920, str. 41.

Na dotychczas zebranym i zbadanym przemnie materiale okazała się słuszność powyższego przypuszczenia.

Badając niżej przytoczony materiał floroglucyną z kw. solnym, siarczanem aniliny, nadmanganianem potasowym nie otrzymałem w żadnym przypadku zabarwienia na drzewnik, natomiast preparaty jodowe (chlorek cynku z jodem i kw. siarkowy z JKJ) dawały reakcję błonnikową.

Niezdrawniałe naczynia występują: u *Zingiber offic. R.*, *Alpinia Galanga Wild.*, *Alpinia malacense R.*, *Elettaria Cardamomum W. A. M.*, *Elettaria major Smith*, *Amomum rotundum L.*, *Amomum augustifolium Sonnerat*, *Hedyhium Horsfieldii*, *Curcuma Zedoaria R.*, *Curcuma longa L.*.

Analogiczne badania nad innymi imbieratowemi są w toku.

W literaturze anatomicznej nie znalazłem danych o niedrawnieniu naczyń w ogólności. Tschirch<sup>1)</sup> podaje, że wszystkie naczynia drewniąją i to już bardzo wcześnie. Jedynie Rothert<sup>2)</sup> mówi, że „ścianki... składają się naprzemian z cząsteczek cienkich i zazwyczaj błonnikowych (t. j. dający reakcję błonnika) i z cząsteczek mniej lub więcej zgrubiałych i zawsze mocno zdrewniałych“.

### R e s u m é.

Mr. A. Ossowski a remarqué, que certaines plantes de la famille des Zingiberacés possèdent des vaisseaux non lignifiés. Ce fait a été constaté jusqu'à maintenant chez les plantes suivantes: *Zingiber offic. R.*, *Alpinia Galanga Wild.*, *Alpinia Malacense R.*, *Elettaria Cardamomum W. A. M.*, *Elettaria major Smith*, *Amomum rotundum L.*, *Amomum augustifolium Sonnerat*, *Hedyhium Horsfieldii*, *Curcuma Zedoaria R.*, *Curcuma longa L.*

Il parait, que ce phénomène est caractéristique pour la famille des Zingiberacés.

Pour constater la présence de la lignine, Mr. Ossowski se servait de la phloroglucine et de l'acide hydrochlorique, du sulfate d'aniline et de  $KMnO_4$ , n'obtenant pas de réaction.

Le chlorure de zinc et l'iode et l'acide sulfurique et l'iode ont donné la réaction.

<sup>1)</sup> A. Tschirch. Angewandte Pflanzenanatomie str. 335. Wien 1889.

<sup>2)</sup> Wł. Rothert. O budowie błony naczyń roślinnych. Kraków 1889. Str. 4.

Z pracowni Zakładu Farmakognozji i  
Botaniki Lekarskiej Uniwersytetu Warszawskiego.

## O obecności i umiejscowieniu węglanu wapniowego w owocni pieprzu (*Pericarpium Fructus Piperis nigri*) oraz węglanu i szczawianu wapniowego w owocni Kubeby (*Pericarpium Fructus Cubebae*)

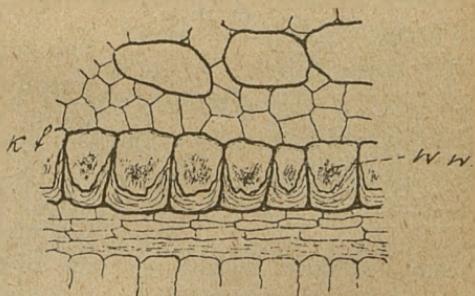
(*Sur la présence et la localisation du carbonate de chaux dans le Pericarpium Fructus Piperi nigri, et du carbonate et de l'oxalate de chaux dans le Pericarpium Fructus Cubebae*).

podał Antoni Ossowski  
asystent Zakładu.

W związku z mikroskopową analizą sproszkowanych surowców roślinnych i wykrywaniem zafałszowań stwierdzenie obecności węglanu wapniowego w tkankach, jako naturalnego ich składnika ma znaczenie dla orzeczenia czystości proszku; węglan wapniowy bowiem często jest używany w celu zafałszowania sproszkowanych surowców.

Przy stwierdzaniu tożsamości sproszkowanego pieprzu i kubeby, których czystość nie podlegała żadnej wątpliwości, zauważałem po dodaniu kwasu solnego charakterystyczne dla węglanu burzenie i wydzielanie się pęcherzyków dwutlenku węgla; ponieważ proszki były bezwzględnie czyste, powstało przypuszczenie o obecności węglanu wapniowego w samych owocach.

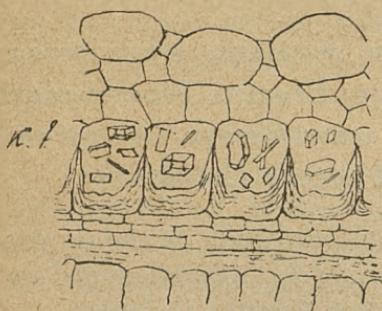
W pieprzu już próba z kwasem solnym i octowym poza stwierdzeniem obecności kwasu węglowego wskazywała na umiejscowienie jego w okolicach wowocni (endocarpium); natomiast 2% kwas siarkowy wykazał obecność wapnia: na brzegu kropli i przy komórkach twardzicowych uformowały się znamienne igły



Przekrój wowocni pieprzu z warstwą komórek twardzicowych (k. t.) zawierających węglan wapniowy (w. w.).

Rys. 1.

gipsu pęczkami ułożone; igły te pod wpływem chlorku barowego pokrywały się drobnymi kryształami siarczanu barowego<sup>1</sup>).



Przekrój wowocni pieprzu po działaniu 5% kw. szczawiowego. W komórkach twardzicowych (*k. t.*) osadziły się kryształy szczaw. wapniowego. Preparat w chlor. hydr.

Rys. 2.

postaciowe masy (*rys. 1*) wystąpiły kryształy szczawianu wapniowego w postaci tafelek słupków i sześcielanów (*rys. 2*). Kwas solny je rozpuszczał, octowy nie, siarkowy zaś wywoływał tworzenie się igieł gipsu.

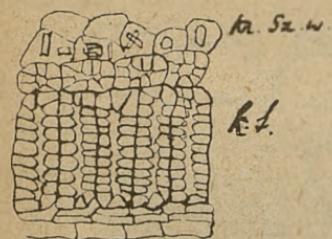
Siedliskiem więc węglanu wapniowego w wowocni pieprzu są niewątpliwie komórki twardzicowe wowocni (*endocarpium*).

Analogicznie lecz nieco odmienność przedstawia się sprawa u *Fructus Cubebae*. Tam również przy pomocy wyżej wymienionych odczynników stwierdziłem obecność węglanu wapniowego, jednak nie w komórkach twardzicowych wowocni (*endocarpium*), lecz w leżących nad nimi komórkach cienkościennych (*rys. 3*).

Węglan wapniowy występuje w nich również w postaci bezkształtnych mas w większej lub mniejszej ilości.

Rys. 3.

Nadto oprócz węglanu wapniowego w tych samych komórkach

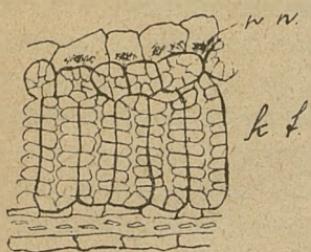


również w postaci bezkształtnych mas w większej lub mniejszej ilości. Nadto oprócz węglanu wapniowego w tych samych komórkach

<sup>1</sup>) Tunmann O. Pflanzenmikrochemie Berlin 1913 str. 117.

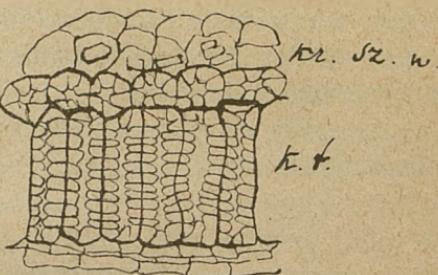
<sup>2</sup>) Tschirch A. Handbuch d. Pharmakognosie Band III Lipsk 1922 str. 172

kach znajdują się również i kryształy szczawianu wapniowego. Po dając analizę popiołu u *Fructus Cubeae Tschirch*<sup>1)</sup> tylko pośrednio wspomina o szczawianie wapniowym, znajdującym się w szypułkach owocostanu w większej ilości aniżeli w owocu, nic jednak nie mówi ani o miejscu występowania, ani o formie kryształków.



Przekrój wowocni kubebi.  
Nad komórkami twardzicowemi (*k. t.*) warstwa komorek miękiszowych, zawierających węglan wapniowy. (*w. w.*)

Rys. 4.



Przekrój wowocni kubebi, w komórkach miękiszowych nad komórkami twardzicowemi leżących (*k. t.*) kryształy szczawianu wapniowego. (*kr. sz. w.*).

Rys. 5.

Otoż w owocu mieszącą się one w nieznacznej ilości w cienkościennych komórkach, leżących nad komórkami twardzicowemi wowocni (*endocarpium*) (*rys. 5*) i to w takiej samej postaci (słupów tafelek, sześciyanów), jak i w szypułce owocostanu, uwidaczniając się dopiero po rozpuszczeniu węglanu w kwasie octowym; kryształy te, bardzo drobne, wykazują wszystkie reakcje kryształów szczawianu wapniowego: nie rozpuszczają się bowiem w kwasie octowym, rozpuszczają się natomiast w kwasie solnym, z kwasem zaś siarkowym tworzą igły gipsu.

### R e s u m é.

Dans le pericarpium du poivre (*Piper nigrum*) on trouva le carbonate de calcium, à l'aide de l'acide acétique et chlorhydrique, et on constata, qu'il est localisé dans l'*endocarpium*, à l'aide de l'acide sulfurique à 2% et de l'acide oxalique à 5%, chauffé. Dans le pericar-

<sup>1)</sup> Tunmann O. Pflanzemikrochemie Berlin 1913 str. 118. Zimmerman-Schneider. Die Botanische Mikrotechnik II Aufl. Jena 1922 str. 175.

<sup>2)</sup> Tschirch A. Handbuch d. Pharmakognosie Band III Lipsk 1922 str. 189

pium du Fructus Cubebae on constata la présence du carbonate de calcium à l'aide de l'acide acetique et de l'acide chlorhydrique et on le localisa à l'aide de l'acide sulfurique à 2% et de l'acide oxalique (à 5%) chauffé. Le carbonate de calcium se trouve dans les cellules à parois minces à la face externe de l'endocarpium. Après avoir éloigné le carbonate de calcium à l'aide de l'acide acetique on trouva à l'aide de l'acide chlorhydrique et sulfurique dans ces mêmes cellules l'oxalate de chaux en forme de petites colonnettes, de plaquettes et de cubes.

L'oxalate de calcium a été trouvé de même dans le pédoncule du Syncarpium.

---

*Z pracowni chemicznej  
 Państwowego Instytutu farmaceutycznego.*

### **Notatki praktyczne w dziedzinie analizy środków lekarskich.**

Sposób postępowania w analizie chemicznej decyduje zarówno o szybkości dokonywania analizy, jak i o dokładności oznaczeń. Z tego powodu podajemy kilka spostrzeżeń, które poczynione zostały podczas dokonywania szeregu analiz w laboratorium chemicznem Państwowego Instytutu Farmaceutycznego.

*Oznaczanie fosforu w substancjach organicznych.* Spopielanie substancji organicznej, zawierającej fosfór, dokonywuje się jak wiadomo, zazwyczaj w tygielkach kwarcowych lub porcelanowych, przyczem w celu uniknięcia strat w fosforze dodaje się zwykle nadmiar wodorotlenków lub węglanów sodu lub potasu; stosowanie tych odczynników posiada tą niedogodność, że naruszą one naczynia porcelanowe, a zwłaszcza kwarcowe, wskutek czego tygiel kwarcowy po kilkakrotnem spalaniu w tych warunkach, staje się niezdolnym do użytku.

W celu uniknięcia tej niedogodności stosować poczęto zamiast wodorotlenków lub węglanów potasowców — na 1 do 2 gramów sproszkowanej substancji — 2 cm<sup>3</sup> roztworu magnezji palonej w kwasie azotowym (10 gr. MgO w 90 gr. HNO<sub>3</sub> o c. w.l. 1,4). Tlenek magnezu zapobiega w zupełności ulatnianiu się kwasu fosforowego, a nie narusza naczyń, co przy obecnej ich drożyźnie nie jest bez znaczenia.

*Oznaczanie piperazyny w preparatach farmaceutycznych.* Zazwyczaj stosowana do oznaczania piperazyny w przetworach far-

maceutycznych metoda destylowania jej z parą wodną jest bardzo zmudną, ponieważ w tych warunkach piperazyna przechodzi do destylatu bardzo wolno, i destylacja taka absorbuje kilka godzin czasu. Ekstrahowanie piperazyny chloroformem z alkalicznego roztworu zawodzi zupełnie, gdy mamy do czynienia z mieszaniną dużej ilości cukru, kwasów organicznych i dwuwęglanu sodowego, jak to się najczęściej zdarza w przetworach farmaceutycznych. Oznaczyć piperazynę w takich mieszaninach można łatwo i prędko, spalając substancję, jak przy metodzie Kjeldahla, z kwasem siarkowym w obecności rtęci metalicznej, aż do chwili otrzymania płynu o barwie ciemno-brązowej; wówczas do gorącej mieszaniny należy dodać po kropli  $3 \text{ cm}^3$  wody utlenionej 30%-ej. Zazwyczaj już po pierwszym potraktowaniu wodą utlenioną płyn w kolbie odbarwia się całkowicie; o ile by to nie nastąpiło, należy nagrzewać płyn przez kwadrans i znowu dodać  $3 \text{ cm}^3$  wody utlenionej i tak postępuwać do chwili zupełnego odbarwienia się płynu; poczem dystyluje się, jak zwykle, amoniak, i mianuje go luźgiem. Bez zastosowania wody utlenionej oznaczanie piperazyny metodą Kjeldahla nie dawało zadawalających rezultatów.

*Oznaczanie arsenu w przetworach kakodylowych.* Przetwory kakodylowe, jak wiadomo, trudno się utleniają; kwas azotowy dymiący, dwuchromian potasowy i kwas siarkowy nie prowadzą w danym wypadku szybko do pożądanego rezultatu; zwłaszcza nasuwają się trudności przy spalaniu związków kakodylowych wówczas, gdy są one zmieszane z dużą ilością organicznych substancji, np. przykład podczas analizy pigułek, syropów i t. p.

W tym przypadku utlenianie odbywa się szybko i dokładnie, gdy zastosujemy, również jak przy spalaniu pochodnych arsenobenzolu<sup>1)</sup>, do ostatecznego utlenienia kilka  $\text{cm}^3$  wody utlenionej 30%. W tym celu do 5—10 gr. badanej substancji dodajemy  $30 \text{ cm}^3$  dymiącego kwasu siarkowego w kolbie ze szkła jenajskiego, i nagrzewamy do chwili, póki nie utworzy się płyn ciemno-brązowej barwy; wówczas do gorącej mieszaniny dodajemy  $3 \text{ cm}^3$  wody utlenionej 30%-ej, i nagrzewany 5 do 10 minut; tą manipulację należy powtarzać do chwili, póki zawartość kolby nie odbarwi się całkowicie; zazwyczaj osiąga się to za trzecim razem.

Następnie arsen oznacza się jodometrycznie.

<sup>1)</sup> Roczniki farmacji t. I, str. 107.

## REFERATY Z CZASOPISM OBCHYCH

---

**O lotności tlenków arsenawego i antymonowego w obecności alkoholu metylowego.** Szereg doświadczeń nad lotnością związków arsenu w obecności alkoholu metylowego wykazał, iż one mogą się całkowicie ulatniać w następujących warunkach:

Arsen musi się znajdować w postaci związku arsenawego rozpuszczonego w stęże. kwasie solnym.

Alkohol metylowy powinien być nasycony suchym chlorowodorem. W tych warunkach np. 0,1 gr  $\text{As}_2\text{O}_3$  po dodaniu 45 cm<sup>3</sup> alkoholu metylowego ulatnia się w ciągu godziny w temperaturze 55°. Ulatniający się arszenik był absorbowany przez 0,5 n. roztwór sody i mianowany jodometrycznie. Rezultat wykazał 99,5% ilości wziętej do analizy.

Analogiczne doświadczenie przeprowadzone z tlenkiem antymonowym wykazały, iż nie można było przepędzić więcej nad 59% wziętego do analizy antymonu. Wytwarzał się tu stan równowagi chemicznej, przyczem stale w kolbie można było obserwować krople wody.

Nasunęło to przypuszczenie, czy dodanie paru kubików wody nie wpłynie na powstrzymanie lotności związków antymonu.

W istocie dodanie 5 cm<sup>3</sup> wody wstrzymało w zupełności przejście antymonu przy destylacji.

Powtórzono to doświadczenie z tlenkiem arsenawym i otrzymano wprost przeciwnie rezultaty. Po dodaniu paru kubików wody ilościowe oznaczenie otrzymanego po przedestylowaniu arszeniku wykazało 100% ilości wziętej do analizy.

Badania te dają nową metodę ilościowego oddzielania związków arsenu od związków antymonu.

Opracowanie zaś warunków, w którychby i antymon ulatniał się całkowicie, da możliwość uzyskania nowego sposobu oddzielenia związków arsenu i antymonu z pomiedzy metali ich grupy.

(L. Dupare & L. Ramadier Helvetica Chimica Acta Vol. V Fascic Quartus).

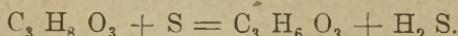
*Dr. J. Garczyńska.*

**O fermentacji gliceryny w obecności siarki.** H. i L. Müller w pracy swej zajęli się kwestią, jak daleko może zajść utlenienie, a właściwie dehydrogenizacja gliceryny pod wpływem siarki, która w tym wypadku działa w ten sposób, iż odwraca normalny proces redukcji

przy tworzeniu się gliceryny z cukru gronowego pod działaniem drożdży.

Doświadczenia wykazały, iż dwutlenek węgla, którego zaledwie ślady wywiązują się podczas działania drożdży na glicerynę, wydziela się w obecności siarki obficie obok jednoczesnego bardzo silnego wywiązywania się siarkowodoru.

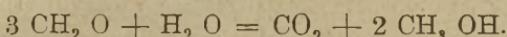
Reakcja przebiega według następującego równania



(Hans Müller i Leo Müller, Helvetica Chimica Acta Vol. V, Tom IV.).

Dr. J. Garczyńska.

**O alkoholowej fermentacji aldehydu kwasu mrówkowego.** Erich Müller przytacza zjawisko fermentowania aldehydu mrówkowego w obecności osmu. Reakcja ma przebieg następujący



E. Müller objasnia tą reakcję w ten sposób, iż z aldehydu powstaje dwuoksyaldehyd z sześciowartościowym atomem węgla, który wydzielając wodór formuje dwutlenek węgla.

Skonstatowanie specjalnie w procesach fermentacji ogromnego zastosowania reakcji Cannizzaro wprowadziło na myśl podciagnięcia tego zjawiska pod znany już oddawny schemat reakcji.

Mianowicie: z aldehydu kwasu mrówkowego powstaje w zwykłej temp. alkohol metylowy i kwas mrówkowy, który rozпадa się na aldehyd kwasu mrówkowego i dwutlenek węgla.

Wydajność alkoholu metylowego będzie  $\frac{1}{2}^1 + \frac{1}{2}^3 + \frac{1}{2}^5$  it. d.

„ dwutlenku węgla . . .  $\frac{1}{2}^2 + \frac{1}{2}^4 + \frac{1}{2}^6$  it. d.

Krzywa reakcji podobna do krzywej typowych reakcji fermentów.

Zapomocą opisanego zjawiska zostaje nawiązany łącznik pomiędzy tak zwanymi reakcjami indukowanymi, utleniająco-redukującymi i typowo utleniającymi.

(Hans Müller, Helvetica Chimica Acta Vol. V, tom IV).

Dr. J. Garczyńska.

**O kolorze roztworów jodu w niskich temperaturach.** Nawiązując swą pracę do poprzednich badań (patrz J. Piccard, Helv. Acta Chim. Vol. V, Tom II referowaną w Rocznikach Farmacji Zesz. III) badacze przeprowadzili doświadczenie nad zmianą zabarwienia roztworu jodu w ligroinie w zależności od temperatury:

Kolor fioletowy roztworu daje mianowicie odcienie brązowe, gdy obniżamy temperaturę do —  $15^{\circ}$  —  $20^{\circ}$ .

Rezultaty badań wykazały, iż zjawiska te zachodzą tylko w ligroinach, które zawierają choćby tylko nieznaczne ślady substancji utleniających. Roztwór jodu w ligroinie chemicznie czystej w temperaturze —  $18^{\circ}$  pozostaje bez zmiany.

Jeśli jednak dodamy zaledwie 0,2% alkoholu, przybiera odcień brązowy.

To samo zjawisko daje się obserwować w roztworach jodu w chloroformie, czterochlorku węgla, dwusiarczku węgla i soluolu. (Jean Piccard et E. Herrmann Helvet. Chim. Acta Vol. V Tom IV.

*Dr. J. Garczyńska.*

**Szybka analiza nadchloranu potasu.** Należy zmieszać dokładnie w moździerzyku agatowym 0,5 gr. nadchloranu potasu z 1 gr.  $MnO_2$ ; mieszaninę umieszcza się w tyglu porcelanowym i praży się przez 15 minut w  $t^{\circ} 600$ — $700^{\circ}$ ; po ostygnięciu rozpuszcza się w gorącej wodzie, przesącza i oznacza chlor metodą Mohr'a lub Volhard'a. Rezultaty wypadają o 0,2—0,3% za niskie, co wskazuje na małą stratę wskutek ułotnienia się chloru, lecz wyniki te bywają dostatecznie ścisłe dla większości wypadków. Jeżeli analiza ma być wykonana z większą ścisłością stosuje się metodę Lamb'a i Marden'a, która polega na nagrzewaniu samego nadchloranu w probówce, przyczem wydzielające się pary zatrzymuje się za pomocą tamponu z asbestos. W razie stosowania  $MnO_2$  konieczna jest ślepa próba, ponieważ zawiera on prawie zawsze trochę chloru.

(V. Leuher et M. Tosterud. Journ. Amer. Chem. Soc. 1922 p. 611).

*Święcki.*

